



Nouveaux diamide-diacides et leurs dérivés.

SOCIÉTÉ RHODIACETA résidant en France (Paris).

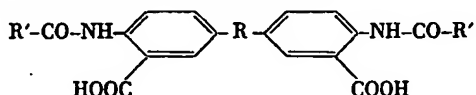
Demandé le 5 janvier 1968, à 15^h 25^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 13 janvier 1969.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 8 du 21 février 1969.)

(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)

La présente invention, à la réalisation de laquelle a participé M. Pierre Grosjean, concerne de nouveaux diamide-diacides de formule :



dans laquelle :

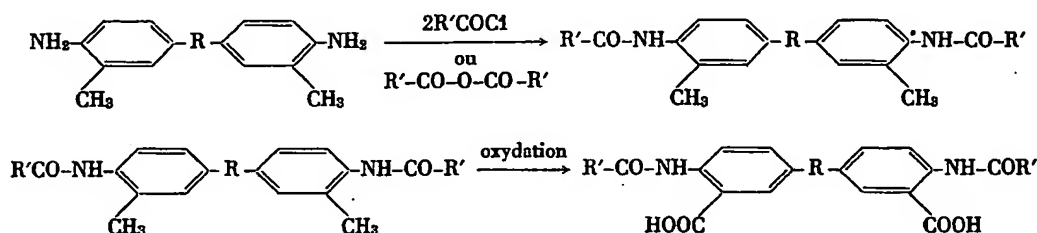
R est un radical de la forme $\text{R}_1 - \text{C} - \text{R}_2$

où R₁ et R₂ représentent des radicaux alcoyle, cycloalcoyle, aryle, ou forment ensemble un radical alcoylène;

R' est un radical alcoyle ou aryle.

Les diamide-diacides selon l'invention sont des solides blancs dont le point de fusion est supérieur à 100 °C. Ils sont solubles dans l'eau en milieu basique.

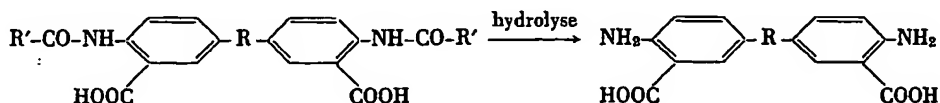
Ils peuvent être obtenus à partir des bis (amino-4 méthyl-3 phényl) alcanes correspondants, selon le schéma réactionnel suivant :



La réaction d'amidification est effectuée d'une manière en soi connue, éventuellement en présence d'un solvant tel que la N-méthyl-pyrrolidone. L'oxydation des groupes méthyle est de préférence effectuée par le permanganate de potassium dans un

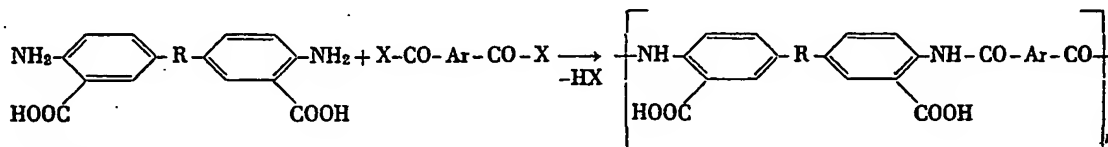
milieu eau-pyridine.

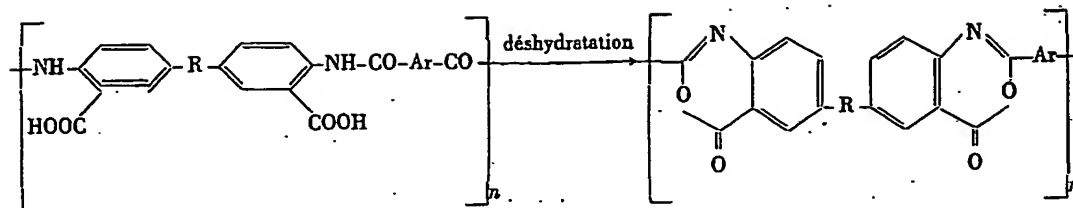
Les diamide-diacides selon l'invention peuvent être hydrolysés en milieu basique et conduisent à des diaminodiacides.



Ces diaminodiacides donnent naissance par réaction à température ambiante avec un chlorure d'acide aromatique en milieu solvant polaire à des

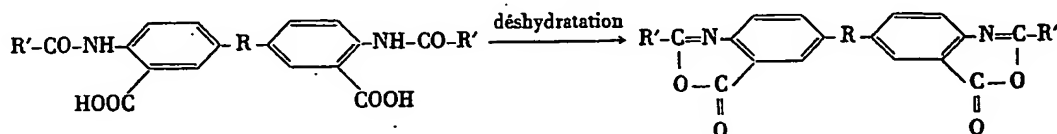
polyamide-acides qui, par chauffage, subissent une cyclodéshydratation pour donner des polybenzoxazinones.





Ces polybenzoxazinones sont des polymères thermostables, supportant sans décomposition des températures supérieures à 300 °C.

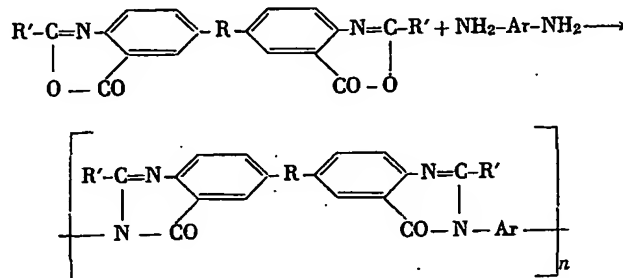
L'invention concerne en outre les bis-benzoxazinones obtenues par cyclodéshydratation des diamide-diacides ci-dessus.



Cette cyclodéshydratation est effectuée de préférence par chauffage à reflux d'un mélange de diamide-diacide et d'un excès d'anhydride acétique.

L'invention concerne également les polyquinazo-

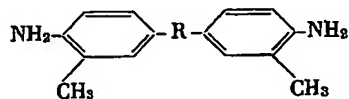
lones obtenues par réaction des bis-benzoxazinones ci-dessus décrites sur des diamines aromatiques, selon la réaction suivante :



Ces polymères présentent, par rapport aux polyquinazolones connues, divers avantages : leur solubilité dans les solvants polaires tels que diméthylformamide, diméthylacétamide, N-méthylpyrrolidone est relativement élevée et ils présentent une bonne stabilité au cours de traitements thermiques en présence d'air jusqu'à des températures de l'ordre de 300 °C.

On obtient à partir de solutions de ces polymères des films ou des enduits souples et résistants.

Exemples 1, 2, 3. — On dissout une diamine de formule :



dans laquelle R représente le radical indiqué dans le tableau 1 dans de la N-méthyl-pyrrolidone (NMP) à température ambiante, puis on ajoute assez rapidement, sous agitation, du chlorure de benzoyle. On laisse réagir deux heures sous agitation, puis on coule lentement la masse réactionnelle dans un grand excès d'eau.

Le diamide qui précipite est lavé deux fois à l'eau à 80 °C, puis séché à 50 °C sous vide. Ce diamide est chauffé à reflux dans un mélange eau-pyridine avec un excès de permanganate de potassium, comme indiqué dans le tableau 2. On filtre à chaud l'oxyde de manganèse formé. Après destruction de l'excès de permanganate par un peu d'éthanol on isole par concentration sous vide le produit obtenu de sa solution. On sépare du produit, mis en solution dans l'eau, le diamide-diacide par acidification au moyen d'acide chlorhydrique.

(Voir tableaux 1 et 2, page suivante)

Exemples 4 et 5. — Une diamine de même formule qu'aux exemples précédents dans laquelle R représente un radical indiqué au tableau 3 est dissoute dans un excès d'anhydride acétique. On porte à reflux trois heures et on coule le mélange réactionnel dans un large excès d'eau. Le précipité obtenu est filtré, essoré, lavé à l'eau à 80 °C et séché à 50 °C sous vide.

Le diamide ainsi recueilli est oxydé par le permanganate comme dans les exemples précédents et

TABLEAU 1

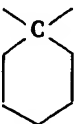
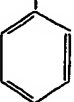
Exemple	R	Réactifs			Rendement	Diamide isolé			
		Diamine	Chlorure de benzoyle	NMP		Point de fusion	Dosage d'azote		PM
							théorie	trouvé	
1.....	<div>CH₃ -C- CH₃</div>	254 g 1 mole	281 g 2 moles	cm ³ 1.000	% 96	C° 242	% -	% -	462
2.....	<div></div>	29,4 g 0,1 mole	28,1 g 0,2 mole	150	98,4	130-140 peu net	5,57	5,43	502
3.....	<div>CH₃ -C- </div>	73,7 g	66 g	600	88,4	110	6,1	6,15	524

TABLEAU 2

Exemple	Réactifs				Rendement	Diamide-Diacide		
	Diamide	KMnO ₄	Eau	Pyridine		Point de fusion	Dosage d'acidité	PM
	g	g	cm ³	cm ³		°C	%	
1.....	15	40	300	150	70	260	99,3	522,5
2.....	15	31,6	100	300	76	230	100	562,5
3.....	100	200	1.500	1.000	61,2	162-175	87	524

dans les conditions indiquées au tableau 4.

20 g de diamide-diacide obtenu à l'exemple 4, 30 g de soude et 200 cm³ d'eau sont chauffés à reflux pendant une dizaine d'heures. Après refroidissement, on dilue par cinq volumes d'eau et on acidifie par l'acide chlorhydrique jusqu'à pH 5-6. Le diaminodiacide qui précipite est filtré, lavé et séché. Le produit présentant un poids moléculaire de 314, un point de fusion de 260 °C, une acidité de 100, % une alcalinité de 96,5 %, est obtenu avec

un rendement de 88 %.

(Voir tableaux 3 et 4, page suivante)

On obtient, de manière analogue et avec un rendement de 81,3 %, le diaminodiacide correspondant au diamide-diacide de l'exemple 5 : il présente un poids moléculaire de 354 et un point de fusion de 275 °C; l'acidité du produit obtenu est de 95,8 % et l'alcalinité de 93,5 %.

Exemples 6, 7, 8, 9. — Ces exemples illustrent

TABLEAU 3

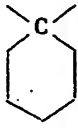
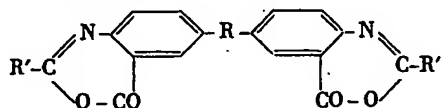
Exemple	R	Réactifs		Rendement	Diamide isolé	
		Diamine	Anhydride acétique		Point de fusion	PM
4.....	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	254 g 1 mole	1.020 g 10 moles	84,3	205	338
5.....		147 g 0,5 mole	510 g 5 moles	79	199	378

TABLEAU 4

Exemple	Réactifs				Rendement	Diamide-diacide		PM
	Diamide	KMnO ₄	Eau	Pyridine		Point de fusion	Dosage d'acidité	
4.....	g	g	cm ³	cm ³	%	°C	%	
	100	350	600	2.500	77	234	99,7	398
5.....	150	400	2.500	1.000	-	-	-	438

la préparation, à partir respectivement des diamide-diacides obtenus dans les exemples 1, 2, 3 et 4, des bis-benzoxazinones de formule :



dans laquelle R, R' représentent des radicaux tels qu'indiqués dans le tableau 5.

Le diamide-diacide et de l'anhydride acétique en excès sont chauffés à reflux deux heures. Par refroidissement, éventuellement après concentration sous vide, le produit précipite. On évalue la pureté en effectuant un dosage acidimétrique dans la pyridine par l'hydroxyde de tétrabutylammonium.

(Voir tableau 5, page suivante)

Exemple 10. — 2 g de bis-benzoxazinone obtenue à l'exemple 6 et la quantité stoechiométrique de bis(amino-4 phényl)-2,2 propane sont dispersés dans 20 cm³ de métacrésol. On agite à tempéra-





ture ambiante vingt-quatre heures, puis on chasse le solvant sous vide. Le résidu est broyé, puis chauffé deux heures à 325 °C sous 5-10⁻⁵ mm de mercure. La polyquinazolone obtenue est broyée, lavée au diméthylformamide, puis au méthanol, et séchée. Elle présente alors une viscosité inhérente en solution à 0,5 % en poids dans le métacrésol à 25 °C de 0,51.

Par traitement thermique en présence d'air sur une thermobalance, on constate, avec une montée en température de 2 °C/mn, une perte de 1,2 % jusqu'à 400 °C, de 3 % jusqu'à 460 °C et de 17,5 % jusqu'à 500 °C.

Par analyse thermique différentielle en présence d'air, on observe pour une montée en température de 8 °C/mn, une réaction exothermique vers 450 °C.

Exemple 11. — On prépare une polyquinazolone à partir de 2 g de bis-benzoxazinone de l'exemple 9 et de la quantité stoechiométrique de bis(amino-4 phényl)-2,2 propane, selon le mode opératoire décrit à l'exemple 10.

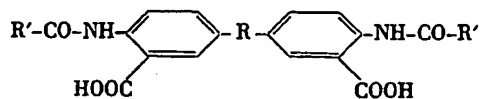
TABLEAU 5

Exemple	R	R'	Réactifs		Rendement	Produit obtenu					
			Diamide diacide	Anhydride acétique		PF	Acidités		Azote		PM
							Benzoxazinone	Libre	Théorie	Trouvé	
6.....	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		g	cm ³	%	°C	%	%	%	%	%
			11	300	88,4	240	97	3,5	5,76	5,43	486
7.....			3	120	80	220	93	1,5	5,31	4,84	526
8.....	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$		11,7	450	-	226	-	-	5,11	4,52	548
9.....	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-CH ₃	6	330	62,3	170	-	1	7,73	5,63	362

On obtient un polymère de viscosité inhérente 1,04, dont la décomposition, par traitement thermique en présence d'air, débute à 330 °C, et par traitement thermique en présence d'azote, à 415 °C.

RÉSUMÉ

I₁. Diamide-diacides de formule :



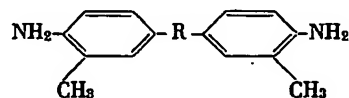
dans laquelle :

R est un radical de la forme $R_1 - \overset{|}{\underset{|}{C}} - R_2$

où R_1 et R_2 représentent des radicaux alcoyle, cycloalcoyle, aryle, ou forment ensemble un radical alcoylène;

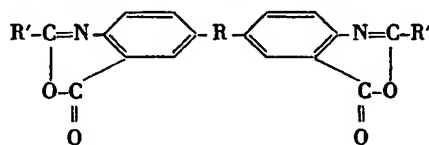
R' est un radical alcoyle ou aryle.

I₂. Procédé d'obtention des diamide-diacides selon I₁ par réaction d'une diamine de formule :



sur un agent d'acylation $R'-CO-X$ et oxydation du produit intermédiaire obtenu; R et R' ayant la même signification qu'en I_1 et X pouvant être un halogène ou $-O-CO-R'$.

II₁. Bis-benzoxazinones de formule :



dans laquelle :

R et R' ont la même signification qu'en I₁.

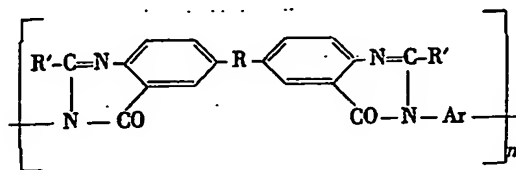
II₂. Procédé d'obtention des bis-benzoxazinones

[1.557.887]

— 6 —

définies en II₁ selon lequel on soumet un diamide diacide selon I₁ à une réaction de déshydratation.

III₁. Polyquinazolones de formule :



dans laquelle :

R et R' ont la même signification qu'en I₁ et Ar est un radical aromatique divalent.

III₂. Procédé d'obtention des polyquinazolones définies en III₁ selon lequel on soumet à une réaction de polycondensation une bis-benzoxazinone selon II₁ et une diamine aromatique de formule NH₂-Ar-NH₂, dans laquelle :

Ar a la même signification qu'en III₁.

SOCIÉTÉ RHODIACETA

Pour la vente des fascicules, s'adresser à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention, Paris (15°).

BEST AVAILABLE COPY